

DIALOG(R) File 347:JAPIO

(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04321333 \*\*Image available\*\*

OPTICAL WAVEGUIDE, MANUFACTURE THEREOF AND OPTICAL ELEMENT

PUB. NO.: 05-313033 [J P 5313033 A]

PUBLISHED: November 26, 1993 (19931126)

INVENTOR(s): FURUKAWA YASUNORI

SATO MASAZUMI

NITANDA FUMIO

ITO KOHEI

APPLICANT(s): HITACHI METALS LTD [000508] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 04-115748 [JP 92115748]

FILED: May 08, 1992 (19920508)

INTL CLASS: [5] G02B-006/12; G02F-001/37; H01S-003/109

JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS)

JOURNAL: Section: P, Section No. 1702, Vol. 18, No. 126, Pg. 39, March 02, 1994 (19940302)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To provide a lithium niobate single crystal excellent in light-proof damage-proof characteristic, and an optical element using this single crystal.

CONSTITUTION: An optical waveguide 5, formed of a lithium niobate single crystal  $\text{Li}(\text{sub } 2)\text{O}/(\text{Li}(\text{sub } 2)\text{O}+\text{Nb}(\text{sub } 2)\text{O}(\text{sub } 5))$  the crystal composition of which contains less lithium component than congruent composition and the mole fraction of which is in a range of being larger than 0.45 and smaller than 0.486, is formed on a base made of a congruent composition lithium niobate single crystal or lithium tantalate single monocrystal, by an LPE method using either one kind or more than two kinds of flux among vanadium pentoxide ( $\text{V}(\text{sub } 2)\text{O}(\text{sub } 5)$ ), boron trioxide ( $\text{B}(\text{sub } 2)\text{O}(\text{sub } 3)$ ), ( $\text{LiF}$ ), molybdenum pentoxide ( $\text{Mo}(\text{sub } 2)\text{O}(\text{sub } 5)$ ) and tungsten pentoxide ( $\text{W}(\text{sub } 2)\text{O}(\text{sub } 5)$ ), or by a gas phase growth method. This optical waveguide is used for an SGH element or a light modulation element.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-313033

(43)公開日 平成5年(1993)11月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F.I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/12	N	7036-2K		
	H	7036-2K		
	M	7036-2K		
G 0 2 F 1/37		7246-2K		
H 0 1 S 3/109		8934-4M		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-115748

(22)出願日 平成4年(1992)5月8日

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 古川 保典

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 佐藤 正純

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72)発明者 二反田 文雄

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74)代理人 弁理士 大場 充

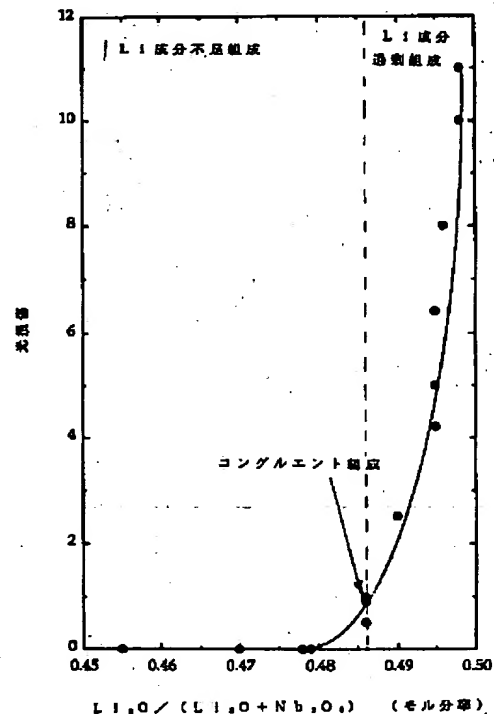
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光導波路、製造方法、および光素子

(57)【要約】

【目的】 耐光損傷特性に優れたニオブ酸リチウム単結晶及びこれを用いた光素子を提供する。

【構成】 コングルエント組成ニオブ酸リチウム単結晶またはタンタル酸リチウム単結晶の基板上に、五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)もしくは、三酸化ボロン(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)もしくは(LiF)もしくは五酸化モリブデン(Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)もしくは五酸化タングステン(W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)のいずれか1種類もしくは2種類以上のフラックスを用いたLPE法あるいは気相成長法で結晶組成がコングルエント組成よりもリチウム成分が少ないLi<sub>2</sub>O/(Li<sub>2</sub>O+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)のモル分率で0.45より大きく0.486より小さい範囲のニオブ酸リチウム単結晶の光導波路を形成し、さらにSHG素子または光変調素子にこの光導波路を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光導波路の組成がコングルエント組成よりもリチウム成分が少ない $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)$ のモル分率で0.45より大きく0.486より小さい範囲のニオブ酸リチウム単結晶の組成であることにより耐光損傷強度に優れたことを特徴とするニオブ酸リチウム単結晶の光導波路。

【請求項2】 請求項1に記載の光導波路はコングルエント組成ニオブ酸リチウム単結晶またはタンタル酸リチウム単結晶の基板上に形成されている事を特徴とする請求項1記載の光導波路。

【請求項3】 基板上に請求項1記載の光導波路を形成する方法がLPE法である事を特徴とする請求項1ないし2記載の光導波路の製造方法。

【請求項4】 基板上に請求項1記載の光導波路を形成する方法が気相成長法である事を特徴とする請求項1ないし2記載の光導波路の製造方法。

【請求項5】 請求項3ないし4に記載の基板は基板表面に周期的に分極反転されたニオブ酸リチウム単結晶である事を特徴とする請求項1記載の光導波路の製造方法。

【請求項6】 請求項3ないし5項のいずれかに記載の光導波路の製造方法において、用いるフラックスが五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )もしくは、三酸化ボロン( $\text{B}_2\text{O}_3$ )もしくは( $\text{LiF}$ )もしくは五酸化モリブデン( $\text{Mo}_2\text{O}_5$ )もしくは五酸化タングステン( $\text{W}_2\text{O}_5$ )のいずれか1種類もしくは2種類以上のフラックスを含有する事を特徴とする請求項1もしくは2もしくは3もしくは5記載の光導波路の製造方法。

【請求項7】 レーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶の光導波路への通過により第二高調波を発生するSHG素子において、前記非線形光学結晶の光導波路として請求項1ないし5のいずれかの項に記載の光導波路を用いたことを特徴とするSHG素子。

【請求項8】 レーザー光源からの出射光を電気光学結晶の光導波路へ入射し電気光学効果により光の強度、位相を制御する光変調素子において、前記非線形光学結晶の光導波路として請求項1ないし5項のいずれかに記載の光導波路を用いたことを特徴とする光変調器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、レーザ光を使用する情報処理分野あるいは光応用計測制御および通信分野に利用する単結晶材料に関するものであり、特に耐光損傷特性に優れたニオブ酸リチウム単結晶の光導波路、その製造方法、およびこれを用いた光素子に係る。

## 【0002】

【従来の技術】ニオブ酸リチウム単結晶は融点約1250℃、キュリー温度約1150℃の強誘電体結晶で、通常大気中もしくは酸素を含む雰囲気中で白金坩堝を用

い、融液からチョクラルスキー法により育成され、結晶はウエハ状に加工され表面弾性波素子用の基板として大量に用いられている。近年、ニオブ酸リチウム結晶は光学的品質に優れ、比較的安価で大口径の結晶が育成可能で、しかも低損失な光導波路が容易に形成可能なことから、非線形光学効果及び電気光学効果等を用いた各種光学素子の基板材料や光導波路材料としてよく用いられている。ニオブ酸リチウム単結晶の光導波路としては主に2種類の方法があり、一つはニオブ酸リチウム単結晶基板上に熱拡散やイオン交換法により屈折率の大きな部分を形成し、これを光導波路として用いる方法であり、例えば、ニオブ酸リチウム単結晶または、 $\text{MgO}$ を添加したニオブ酸リチウム単結晶の基板上にTi拡散やプロトン交換により光導波路を形成されている。もう一つの方法としては、単結晶基板上に屈折率の大きな薄膜をLPE法により光導波路として形成する方法である。この場合には、光導波路となるためには基板屈折率が形成する薄膜より小さいことが必要とされるので、一般には、コングルエント組成結晶の結晶よりも屈折率の小さい、例えばストイキオメトリ組成のニオブ酸リチウム単結晶のようにLi成分の過剰な組成のニオブ酸リチウム単結晶や $\text{MgO}$ を添加して屈折率を下げた結晶を基板として用い、コングルエント組成のニオブ酸リチウム単結晶薄膜が基板上に形成されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術による光導波路で大きな問題となるのはニオブ酸リチウム単結晶の耐光損傷強度が小さい事である。耐光損傷強度が小さいとこの材料を光変調器や波長変換素子等の光学用途の基板として用いるときには、光照射部の屈折率が変化し素子が安定に動作しないことや、本来結晶が有している特性を十分生かしきれないという非常に大きな問題が生じる。この光損傷は使用する光波長が短波長であるほど顕著になるので、短波長の光を用いる素子用途ほど光損傷の問題が大きくなる。従来技術で形成された光導波路であるTi拡散光導波路はTiがLN単結晶の耐光損傷強度を劣化させるので問題がある。また、プロトン交換光導波路はプロトン交換部は耐光損傷強度を向上させるのだが、プロトン交換により結晶本来の持つ非線形光学定数や電気光学定数が劣化するため、材料の特性を生かしきれなくなるという問題がある。従来技術の、単結晶基板上に屈折率の大きな薄膜をLPE法により光導波路として形成する方法においては、光導波路形成用の屈折率の小さな基板が必要とされ、コングルエント組成結晶の結晶よりも屈折率の小さい、例えばストイキオメトリ組成のニオブ酸リチウム単結晶のようにLi成分の過剰な組成のニオブ酸リチウム単結晶や、 $\text{MgO}$ を添加して屈折率を下げた結晶が基板として用いられている。さらに、 $\text{MgO}$ を添加したLN単結晶やストイキオメトリ組成結晶のLN単結晶は光損傷に強いと言われているの

で、これらの結晶が光導波路になるように、これら結晶よりも屈折率の小さな結晶を基板に用いて光導波路を形成する試みもされている。しかしながら、MgOを添加したすると耐光損傷性は向上するのであるがMgO添加した結晶を育成するとMgOの偏析係数が1より大きいので結晶内でMgOの様な分布が得られず、LN結晶の屈折率はMgO濃度依存性が大きいので、屈折率がウエハやロット毎に均一なものとは得られていない。また、非コングルエント組成結晶では育成にともない結晶内で結晶組成が変化するので屈折率も変化する。このため、ストイキオメトリ組成結晶等の非コングルエント組成結晶基板も屈折率の均一な基板材料は得られていない。本発明の目的は、耐光損傷性に優れたニオブ酸リチウム単結晶の光導波路を提供し上述した如き従来のニオブ酸リチウム単結晶光導波路と光導波路プロセスに於ける問題を解決し、耐光損傷性に優れたニオブ酸リチウム単結晶の光導波路とその製造方法、およびこれを用いた光素子を安定に作製、動作させんとするものである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的の達成のために、本発明者は、光導波路の組成がコングルエント組成よりもリチウム成分が少ない $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)$ のモル分率で0.45より大きく0.486より小さい範囲のニオブ酸リチウム単結晶は耐光損傷強度を向上し、しかも屈折率を増加させるので光導波路として有用であることを見いだした。上記組成の光導波路はLPE法もしくは気相成長法によりコングルエント組成ニオブ酸リチウム単結晶またはタンタル酸リチウム単結晶の基板上に形成される。光導波路の製造方法はLPE法においては用いるフラックスが五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )もしくは、三酸化ボロン( $\text{B}_2\text{O}_3$ )もしくは( $\text{LiF}$ )もしくは五酸化モリブデン( $\text{Mo}_2\text{O}_5$ )もしくは五酸化タングステン( $\text{W}_2\text{O}_5$ )のいずれか1種類もしくは2種類以上のフラックスを含有することにより良好な結果が得られる。SHG素子においては、結晶基板として基板表面に周期的に分極反転されたニオブ酸リチウム単結晶を用い、その上に光導波路が形成することにより高効率の擬位相整合型SHG素子が作成される。さらに、得られた光導波路は、耐光損傷強度に優れているので特に短波長光を用いる波長変換素子やそれ以外にも、光変調器、光偏向器などの種々の光学素子を安定に動作させることが可能である。

#### 【0005】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0006】(実施例1) 試料を次の作製法により作成した。まずチョクラルス法により、組成を変えたニオブ酸リチウム単結晶を育成した。直径100mm深さ100mmの白金坩堝の内に原料粉を入れ高周波加熱によりこれを溶かし、融液を作り、その後シード付けを行

い、所定の方位に約3日間で、直径60mm長さ80mmの単結晶を育成した。この時の育成速度は1~4mm/h、回転速度は10~30rpmである。上記引き上げ法により育成した結晶体を結晶と非反応性の導電性粉末を介して、結晶のZ軸方向に対向するように例えばPt電極板を設け、電気炉内に挿入して単一分域化処理を行った。その後、それぞれの結晶から各様がx軸方位、y軸方位、およびz軸方位に平行な $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ の正方形ブロックを切り出し、その各面を鏡面研磨した。光損傷の測定は上記研磨試料に波長0.488 $\mu\text{m}$ のアルゴンレーザーを入射し、これにより生じる屈折率変化量を測定して行った。その結果を図1に示す。アルゴンレーザーの照射により、従来の無添加ニオブ酸リチウム単結晶は照射後数秒で光損傷が生じ屈折率が大きく変化してしまう。これに対し、本発明により育成したコングルエント組成よりもリチウム成分が少ないニオブ酸リチウム単結晶では、パワー密度 $100 \text{ W/cm}^2$ のアルゴンレーザー入射に対して全く光損傷は観測されなかった。このように光損傷特性の組成依存性を評価した結果、従来報告とは異なり、Liの欠損や過剰のNbの無い化学両論組成であるストイキオメトリ組成の結晶で光損傷に弱く、結晶組成がLiが少なくなるにつれ耐光損傷強度は向上し、コングルエント組成よりもリチウム成分が少ない結晶で耐光損傷強度が最も大きい結果が得られた。光素子用途においては単結晶基板の上に基板よりも屈折率の大きい結晶薄膜を形成し、これを光導波路として用いることが必要とされる。図2に屈折率とニオブ酸リチウム単結晶の組成との関係を示す。 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)$ のモル分率が0.45よりお

おきく0.486より小さい組成結晶は耐光損傷強度に優れ、しかもコングルエント組成のニオブ酸リチウム単結晶よりも屈折率が大きいので、LPE法もしくは気相成長法によってこれら基板の上に形成し光導波路として使用することができる。

【0007】(実施例2) ニオブ酸リチウム系のフラックス中に2インチ径のニオブ酸リチウム単結晶ウエハ基板を入れ、融液温度約900℃でウエハを回転させながら厚さ数~10 $\mu\text{m}$ の薄膜を形成した。試料を徐冷した後、薄膜表面に付着したフラックスおよび表面の平坦を揃える目的で表面を鏡面研磨した。表面の屈折率をHe-Neレーザーを用いて測定したところ基板に対して屈折率が増加していることを確認した。次に、プリズム結合法により波長0.488 $\mu\text{m}$ のアルゴンレーザーおよび波長0.633 $\mu\text{m}$ のHe-Neレーザー、波長0.83 $\mu\text{m}$ 及び1.55 $\mu\text{m}$ の半導体レーザーを入射したところ、膜厚によりそれぞれの波長に対して良好な光導波が確認された。さらに光損傷強度を測定したところ、本発明により作成した光導波路では、パワー密度 $1 \text{ KW/cm}^2$ のレーザー入射に対して全く光損傷は観測されなかった。

5

【0008】(実施例3)ニオブ酸リチウム単結晶ウエハを充分洗浄した後、ニオブ酸リチウム単結晶基板上にスパッタによりTiを30オングストローム程度の膜厚に堆積した。Ti膜上にスピナーでホトレジストを塗布し、分極反転部分を形成するために窓あけされたホトマスクを用いてホトリソグラフィによりパターンニングした。さらにホトレジストをマスクとしてTiをパターンニングし、次にホトレジストを除去した。これを抵抗加熱電気炉内に挿入し、約1100℃程度の温度で約10分程度熱処理した。雰囲気は水蒸気を含むArガス雰囲気とした。熱処理工程の最後に酸素ガスを流し、結晶の酸素欠損を防いだ。これにより基板のc面上に分極反転部が形成された。LPE法により単結晶薄膜を形成した。融液の原料として炭酸リチウム、五酸化ニオブ、五酸化バナジウムを用い、これを秤量後、白金坩堝内にいれ大気中で約1180℃で均一化溶解し、約935℃まで徐冷してフラックス融液を準備した。このニオブ酸リチウム系のフラックス中に上記作成したニオブ酸リチウム単結晶ウエハ基板を入れ、融液温度約920℃でウエハを回転させながら厚さ数μmの薄膜を形成した。試料を徐冷した後、薄膜表面に付着したフラックスおよび表面の平坦を揃える目的で表面を鏡面研磨した。このニオブ酸リチウム薄膜の組成を調べたところコングルエント組成よりLi成分の少ない組成であった。さらに、表面の屈折率をHe-Neレーザーを用いて測定したところ基板に対して屈折率が増加していることを確認した。さらに、作成した薄膜を電気炉内にいれ、約1140℃で約10分間熱処理した後、ふっ酸と硝酸のエッチング液で表面を調べたところ、基板下地と同一の分極反転層が形成されていた。次に、ホトリソグラフィとイオンミリングによりチャンネル導波路を形成した。この作成された光導波路に波長830nmのチタンサファイアレーザー光を入射したところ、光の導波が確認され良好な光導波路が形成されていることが判明した。また、光損傷の発生について評価したが光損傷は検出されなかった。

【0009】(実施例4)上述の実施例で作製した光導波路を、レーザー光源からの出射光を基本波として非線形光学結晶光導波路への通過により第二高調波を発生す

6

るSHG素子の基板に用いた。チタンサファイアレーザー光を対物レンズにより分極反転周期が約3μmの光導波路端面に集光し、基板温度をペルチェ素子により28℃保ち、レーザー光源の波長を変えてSHG光の出力をモニタし、パワーが最大になる波長を探した。基本波入力35mWのときに約3mWのSHG出力が得られ、しかも光損傷は発生せずその動作は安定であることが確認された。今後、素子構造を最適化や、高出力の基本波レーザー光を高効率に結合することにより、さらに高出力のSHG光が得られ、光ディスクの光源として使用できると思われる。

【0010】(実施例5)本発明のニオブ酸リチウム単結晶の光導波路を用い、レーザー光源からの出射光を電気光学結晶へ入射し光の位相を変化させる光変調器を試作したところ、しかも光損傷は発生せずその動作は安定であることが確認された。

#### 【0006】

【発明の効果】本発明によりはじめて耐光損傷特性に優れたニオブ酸リチウム単結晶の光導波路を得ることができた。これにより短波長光を用いる光素子にニオブ酸リチウム単結晶の光導波路を用いることができ、ニオブ酸リチウム単結晶の持つ大きな非線形光学定数を生かしたSHG素子の安定性と高出力化の特性向上ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】アルゴンレーザー照射により誘起された光損傷(屈折率変化)の測定結果を示した図である。

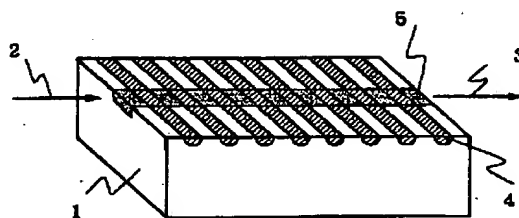
【図2】屈折率とニオブ酸リチウム単結晶の組成との関係を示した図である。

【図3】ニオブ酸リチウムの光導波路を用いて作製した光素子を示した図である。

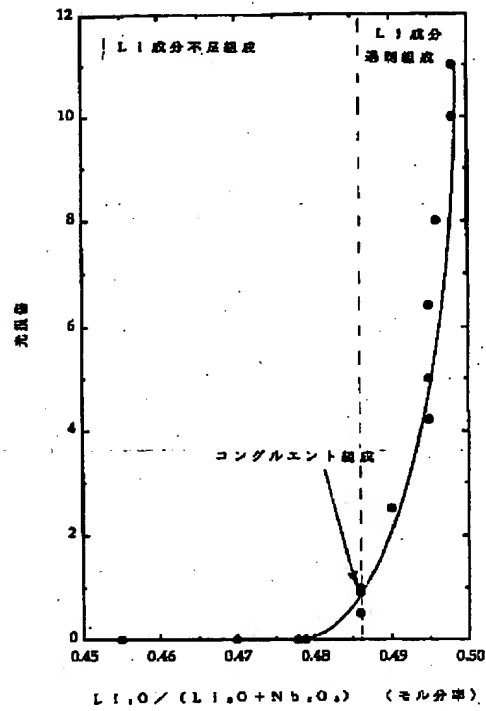
#### 【符号の説明】

- 1 ニオブ酸リチウム単結晶基板
- 2 基本波
- 3 SHG波
- 4 分極反転部
- 5 コングルエント組成よりLi成分の少ないニオブ酸リチウムの光導波

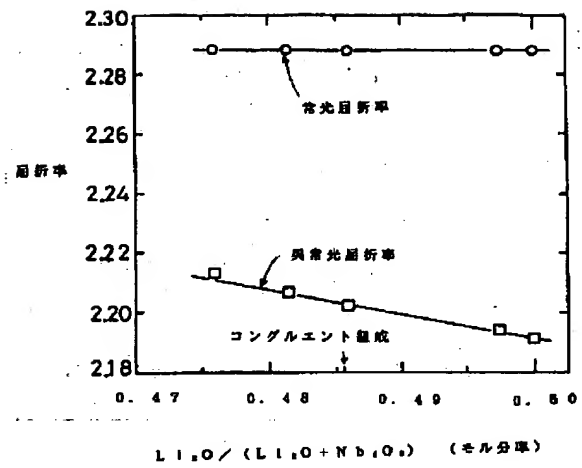
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 康平  
 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
 会社磁性材料研究所内